

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 5 月 13 日 (13.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/039533 A1

- (51) 国際特許分類: B23K 35/26
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013996
- (22) 国際出願日: 2003 年 10 月 31 日 (31.10.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2002-317121
2002 年 10 月 31 日 (31.10.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 千住金属工業株式会社 (SENJU METAL INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒120-8555 東京都足立区千住橋戸町 23 番地 Tokyo (JP). 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府門真市大字門真 1006 番地 Osaka (JP). 田口稔孫 (TAGUCHI, Toshihiko) [JP/JP]; 〒344-0116 埼玉県北葛飾郡庄和町大字大倉 378-14 Saitama (JP). 豊田良孝 (TOYODA, Yoshitaka) [JP/JP]; 〒340-0164 埼玉県幸手市香日向 4-16-21 Saitama (JP). 大西司 (OHNISHI, Tsukasa) [JP/JP]; 〒340-0023 埼玉県草加市谷塚町 405 Saitama (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 平田昌彦 (HIRATA, Masahiko) [JP/JP]; 〒639-0227 奈良県香芝市鎌田 538-12 Nara (JP). 吉田久彦 (YOSHIDA, Hisahiko) [JP/JP]; 〒567-0023 大阪府茨木市西河原二丁目 21-27 Osaka (JP). 長嶋貴志 (NAGASHIMA, Takashi) [JP/JP]; 〒612-8487 京都府京都市伏見区羽束師菱川町 569-1-609 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 広瀬章一 (HIROSE, Shoichi); 〒103-0023 東京都中央区日本橋本町 4 丁目 4 番 2 号 東山ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: LEAD-FREE SOLDER AND SOLDERED ARTICLE

(54) 発明の名称: 鉛フリーはんだ及びはんだ付け物品

(57) Abstract: A Sn-Zn based lead-free solder which contains 5 to 10 mass % of Zn, 0.005 to 1.0 mass % in total of one or more selected from the group consisting of Au, Pt, Pd, Fe and Sb, optionally 15 mass % or less of one or more selected from the group consisting of Bi and In, and the balanced amount of Sn. The Sn-Zn based lead-free solder is free from the exfoliation thereof from a soldered portion of an article after an elapse of a long period from the time of soldering, even when the soldered portion is made of copper and it is used as a solder paste using a rosin-based flux containing a halogen compound such as an amine-hydrogen chloride salt as an activator.

(57) 要約: 本発明は、Cuのはんだ付け部にはんだ付けした後に長期間経過しても、はんだ付け部からはんだが剥離するのを防止できる、Sn-Zn系鉛フリーはんだを提供する。本発明のSn-Zn系鉛フリーはんだは、Znを5～10質量%、Au、Pt、Pd、FeおよびSbからなる群から選ばれた1種または2種以上を合計で0.005～1.0質量%、場合によりBiおよびInよりなる群から選ばれた1種または2種以上を合計で15質量%以下含み、残部がSnからなる。このSn-Zn系鉛フリーはんだは、アミン塩酸塩のようなハロゲン化合物を活性剤として含有するロジン系フラックスを用いたソルダペーストとすることができる。

WO 2004/039533 A1

明 細 書

鉛フリーはんだ及びはんだ付け物品

技術分野

本発明は、電子機器のはんだ付けに使用するのに適した鉛フリーはんだおよびソルダペーストと、それを用いたはんだ付け物品とに関する。

背景技術

古来から使用されてきたはんだはSn-Pb合金であり、特に電子機器のはんだ付けには、Pb-63Snという組成の共晶はんだが多く使用されてきた。このSn-63Pb共晶はんだは、母材表面での濡れ広がりが良好であるため、はんだ付け時に未はんだ、ボイド、ブリッジのような不良が少なく、信頼性のあるはんだ付け部が得られるという優れた特長を有している。

また、このはんだは、共晶組成であるため固相線温度と液相線温度が同一で、それら、つまり融点が183℃と低いという重要な特長も有する。一般に電子機器のはんだ付けでは、はんだをはんだの液相線温度+30～50℃の温度で溶融してはんだ付けを行う。従って、上記共晶はんだを用いた場合のはんだ付け温度は210～230℃となる。この程度のはんだ付け温度であれば、熱に弱い電子部品やプリント基板に対して熱影響を与えることなくはんだ付けが行える。この点からも、融点が183℃の共晶はんだは信頼性に優れている。

上述した理由から、電子機器において、電子部品をプリント基板に搭載する際のはんだ付けや、電子部品内部での素子と基板とのはんだ付けには、Sn-63Pb共晶はんだが盛んに使用されてきた。

電子機器は、古くなって使い勝手が悪くなったり故障した場合、廃棄処分されることが多い。電子機器を廃棄する場合、金属製のフレームや、プラスチック製のケース、ガラス製のディスプレイのように単一材料からなる部分は回収して資源として再利用することが容易であるが、絶縁材の樹脂と導体の金属やはんだが複雑な形状で接合されているプリント基板は、再利用が困難であるため、普通は埋め立て処分される。埋め立て処分されたプリント基板に地中に染み込んだ酸性雨が接触すると、はんだ中のPbが酸性雨により溶け出し、地下水に混入する。Pb成分を含んだ地下水を人や家畜が長年月にわたって飲用すると

体内にPbが蓄積され、ついにはPb中毒を起こす危険性がある。そのため、世界規模でPbの使用が規制されつつあり、Pbの含まない所謂「鉛フリーはんだ」が使用されるようになってきた。

鉛フリーはんだとは、Snを主成分として、それにAg、Cu、Bi、In、Zn、Ni、Cr、P、Ge、Ga等を適宜添加したものである。

従来の鉛フリーはんだは、Sn-Ag、Sn-Cu、Sn-Sb、Sn-Bi、Sn-In、Sn-Zn、等のSn主成分の二元合金や、この二元合金に他の元素を添加した多元合金からなる。

中でも、Sn-Ag系およびSn-Cu系合金は、Sn-63Pb共晶はんだに較べて機械的強度に優れているため、最もよく利用されている鉛フリーはんだである。しかし、これらの鉛フリーはんだのほとんどは、液相線温度が220℃以上であり、固相線温度では、最も低くなるSn-Ag-Cuの三元共晶組成のものでも217℃であって、Pb-63Sn共晶はんだに比べてかなり高くなる。従って、Sn-Ag系またはSn-Cu系鉛フリーはんだを用いた場合ははんだ付け温度は250℃以上となり、電子部品やプリント基板に機能劣化や熱損傷を与えることがある。Sn-Sb系鉛フリーはんだも、やはり液相線温度が240℃以上と高いため、電子部品等に対する熱影響の問題がある。

Sn-In鉛フリーはんだは、Sn-52Inが共晶組成であり、その共晶温度は117℃に現れる。このSn-In鉛フリーはんだは、Pb-63Sn共晶はんだよりも融点が低いため、電子部品やプリント基板に対する熱影響はさらに少なくすることができる。しかし、はんだの融点が低すぎることは、はんだ付け後にかえって不都合となることがある。例えば、電子機器の使用時には、コイル、パワートランジスタ、抵抗器等から発熱するが、このような発熱する部品を融点が低すぎるはんだではんだ付けすると、発熱によりはんだが溶融したり、或いは溶融しないまでも、機械的強度が下がって、少しの力で簡単に剥がれてしまう。また、Inは生産量が少なく、地球上で枯渇の恐れがある金属の一つであるため、非常に高価である。従って、Inの大量添加は経済的に好ましいものではない。

Sn-Bi鉛フリーはんだは、Sn-58Biが共晶組成であり、その共晶温度は139℃である。このSn-Bi鉛フリーはんだも、前述Sn-In鉛フリーはんだと同様、融点が低すぎるため、発熱する電子部品のはんだ付けには不適である。さらに、Sn-Bi鉛フリーはんだは、Bi自体が非常に脆い性質を有していることから、Biが多い鉛フリーはんだは、はんだ付け後に衝撃が加わると容易に剥離してしまうという問題がある。

Sn-Zn系鉛フリーはんだは、Sn-9Znが共晶組成であり、共晶温度は199℃である。こ

の共晶温度（融点）は、前述したPb-63Sn共晶はんだの融点（183℃）にかなり近い。従って、Sn-Zn系鉛フリーはんだでは、Pb-63Sn共晶はんだが使用されてきた多くの電子機器のはんだ付けに用いた場合、熱的問題、即ち電子部品に対する熱損傷の問題や、発熱する部品をはんだ付けした後に発熱で簡単に剥離するといった問題は起こりにくい。しかも、Znは安価で、人体に含まれる元素であって人体への悪影響も少ないことから、Sn-Zn系鉛フリーはんだは、最近見なおされてきている。

Sn-Zn系鉛フリーはんだは、Sn-Znの二元合金では濡れ性が十分でなく、未はんだ、ボイド等が発生する。そこで、Sn-Znに、Ag、Cu、Ni等の1種または2種以上の金属を添加して濡れ性を改善したSn-Zn系鉛フリーはんだが、従来より多数提案されている（特開平8-267270号公報、同9-94687号公報、同9-94688号公報を参照）。

Sn-Zn共晶近辺の組成のSn-Zn系鉛フリーはんだは、液相線温度が200℃前後であって、Pb-63Sn共晶はんだの融点とは17℃の温度差がある。そのため、Pb-63Sn共晶はんだで温度的にぎりぎり使用できていた電子部品をSn-Zn系鉛フリーはんだではんだ付けする場合、この17℃の温度差（はんだ付け温度が17℃高くなること）が問題となることがある。従って、Sn-Zn共晶近辺の鉛フリーはんだに対して、Pb-63Sn共晶はんだの融点に近い液相線温度を持つはんだが要求されることがある。そのため、はんだの融点降下作用のあるBiやInを添加したSn-Zn系鉛フリーはんだも提案されている（特許第2914214号、特開平8-19892号公報、同8-323495号公報、同9-19790号公報を参照）。

発明の開示

Sn-Zn系鉛フリーはんだを用いてはんだ付けした電子機器では、長期間使用しているうちに、はんだ付け部の接合強度が弱くなって、少しの力ではんだが剥がれたり、或は全く力がかかっていないにもかかわらず剥離してしまうということがあった。このような現象は、特にはんだ付け部がCuである場合や、フラックスが活性剤としてハロゲン化物を含有する場合に顕著に見られた。

本発明は、この問題が軽減ないし解消された、即ち、はんだ付け部がCuであったり、フラックスがハロゲン化物を含有していても、はんだ付けした電子機器を長期間使用する間にはんだ付け部の剥離が起こりにくいSn-Zn系鉛フリーはんだを提供するものである。

本発明者らがSn-Zn系鉛フリーはんだではんだ付けした部分が容易に剥離する原因について検討した結果、はんだ付け部（即ち、電子部品のリードやプリント基板のランド）が

Cuである場合、このCuのはんだ付け部をSn-Zn系鉛フリーはんだではんだ付けした後に、はんだ付け部の界面（Cu／はんだの界面）が腐食して、はんだの剥離が起こることが分かった。この剥離のメカニズムは次のように推測される。

Sn-Zn系鉛フリーはんだでCu部をはんだ付けすると、Sn-Zn系鉛フリーはんだ中のZnがSnより優先的にCuと反応し、はんだ付け部の界面にCu-Znの金属間化合物層が生成する。その後、はんだ付け部の外側に露出したCu-Zn金属間化合物のZnが、空気中の水分と酸素により腐食酸化して、金属的性質を失うようになる。このZnの腐食酸化は、はんだ付け部の外側に露出したCu-Zn金属間化合物から始まって、内部のCu-Zn金属間化合物まで伝播して進行していく。はんだと母材のCuとの接合は、はんだの溶融した金属成分がCuと金属的に結合（合金化）することにより得られるが、はんだ付け部の界面にあるCu-Znの金属間化合物のZnが金属的性質を失うようになると、はんだがCu部との金属的結合が失われ、はんだはCu部（はんだ付け部）から剥離してしまう。

このZnの腐食酸化は、特に、はんだ付け部に活性剤のハロゲン化物を含むフラックス残渣が付着していると、ハロゲン化物が空気中から水分を吸湿して腐食性の強い液体となるため、さらに促進され、はんだの剥離進行が加速される。

電子部品のはんだ付け部はCuであることが多く、また電子部品のはんだ付けには活性剤としてハロゲン化物を含む活性化フラックスが使用されることが多いため、Sn-Zn系鉛フリーはんだを使用して電子部品をはんだ付けすると、はんだの剥離が起こり易くなっていたのである。従って、はんだ付け部の界面に存在するZnの腐食酸化を防止できれば、Sn-Zn系鉛フリーはんだではんだ付けした電子部品を含む電子機器の長期使用中のはんだの剥離を防止することができる。

本発明者らは、はんだ付け部の界面に生成するCu-Znの金属間化合物中にある種の金属が含まれていると、この金属がCu-Zn金属間化合物中に入り込んで、Znの腐食酸化を抑制できることを見出した。

具体的には、本発明は、Znを5～10質量%、Au、Pt、Pd、FeおよびSbよりなる群から選ばれた1種または2種以上を合計で0.005～1.0質量%、場合によりBiおよびInよりなる群から選ばれた1種または2種以上を合計で15質量%以下含み、残部がSnからなる、鉛フリーはんだである。

本発明はまた、上記Sn-Zn系鉛フリーはんだの粉末とフラックス成分とを配合してなるソルダペースト、ならびに上記Sn-Zn系鉛フリーはんだではんだ付けしたはんだ付け部を

有するはんだ付け物品にも関する。このはんだ付け物品は、好ましくは、電子部品がはんだ付けにより搭載されているプリント基板である。また、本発明の効果を活かすためには、このプリント基板において電子部品とプリント基板の少なくとも一方のはんだ付け部がCuからなるものであることが好ましい。

発明を実施するための最良の形態

本発明に係るSn-Zn系鉛フリーはんだのZnの含有量は、融点をなるべく低くするため、Sn-Znの共晶に近い5～10質量%にする。Znの含有量が5質量%より少ないか、10質量%より多いと、はんだの液相線温度が高くなって、はんだ付け温度を高くせざるを得なくなる。本発明のSn-Zn系鉛フリーはんだの好ましいZn含有量は7～9.5質量%である。

Sn-Zn系鉛フリーはんだに添加した時に、Cu-Zn金属間化合物中に入り込むことによってZnの腐食酸化を抑制することができる金属は、Au、Fe、Pt、Pd、Sbである（以下、これらの金属を腐食抑制金属という）。本発明のSn-Zn系鉛フリーはんだは、これらの腐食抑制金属を1種または2種以上含有する。腐食抑制金属の含有量（2種以上添加する場合は合計量）は0.005～1.0質量%とする。腐食抑制金属の含有量が0.005質量%より少ないと、Znの腐食酸化を抑制する効果が発揮できず、1.0質量%を超えると、融点が急激に上昇するばかりでなく、はんだ付け性も阻害するようになる。腐食抑制金属の合計含有量は好ましくは0.01～0.7質量%である。

本発明のSn-Zn系鉛フリーはんだの液相線温度を、例えば、Pb-63Sn共晶はんだの融点である183℃近傍まで下げたい場合には、融点降下作用のあるBiとInの一方または両方を添加すればよい。その場合、Biおよび／またはInの含有量（BiおよびInを添加する場合には合計含有量）が15質量%を超えないようにする。Biおよび／またはInの含有量が15質量%より多くなると、Sn-Biの共晶温度である139℃、或いはSn-Inの共晶温度である117℃の影響が大きく現れてきて、Sn-Zn系鉛フリーはんだの液相線温度が低くなりすぎ、発熱性部品をはんだ付けした場合に、その部品の発熱によりはんだ付けの強度が低下する恐れがある。融点降下作用を十分に発揮させるには、Biおよび／またはInの含有量を0.5質量%以上、特に2質量%以上とすることが好ましい。Biおよび／またはInの含有量の好ましい上限は12質量%である。

本発明のSn-Zn系鉛フリーはんだの残部はSnであるが、はんだ、特に電子部品のはんだ付け用のはんだに許容される不可避不純物を含有する。

本発明のSn-Zn系鉛フリーはんだの形態は特に制限されない。棒はんだ、線はんだ、ヤニ入りはんだ、ブリフォーム、はんだボールといった固形はんだであってもよい。

本発明の1態様において、このSn-Zn系鉛フリーはんだは、はんだ粉末をペースト状フラックス成分と配合して均一に混練したソルダペーストの形態をとる。一般に、ソルダペーストにおけるフラックスの配合量は5～15質量%程度である。

このソルダペーストのフラックス成分は、一般的なロジン系フラックスでよい。ロジン系フラックスは、主成分のロジンに加えて、溶剤、活性剤、増粘剤（チキソ剤）を含有する。本発明のソルダペーストに用いるロジン系フラックスは、活性剤として、活性化作用は強いが腐食性の酸を発生する少量のハロゲン化物（例、アミン塩酸塩）を含有する活性化ロジン系フラックスでよい。本発明のSn-Zn系鉛フリーはんだでは、腐食抑制金属の添加によりZnの酸化腐食が抑制されるため、ロジン系フラックスがハロゲン化物を含有していても、Znの酸化腐食によるはんだの剥離を効果的に防止することができる。

従来のSn-Zn系鉛フリーはんだでは、はんだ付け部がCuであると、はんだ中のZnがはんだ付け部のCuと金属間化合物を生成して、それが酸化腐食することにより、はんだの剥離が起こり易くなる。特に、上述した活性化ロジン系フラックスを含むソルダペーストを用いてはんだ付けを行った場合に見られうるように、フラックス残渣としてハロゲン化物がはんだ付け部近傍に残留していると、このZnの酸化腐食が加速され、はんだの剥離はより起こり易くなる。そのため、従来のSn-Zn系鉛フリーはんだでは、はんだ付け後に、はんだ付け部で剥離が起こることはやむを得ないと考えられていた。

本発明のSn-Zn系鉛フリーはんだは、電子部品またはプリント基板のはんだ付け部がCuであっても、またハロゲン化物を含むフラックス残渣が残留していても、Znの酸化腐食を起こしにくい。従って、本発明は、少なくとも一方がCuのはんだ付け部である電子部品とプリント基板のはんだ付けに使用するのに特に適している。また、アミン塩酸塩のような活性剤を含有するフラックスをはんだ付けに使用しても、フラックス残渣による腐食促進が起こりにくい。それにより、耐酸化腐食性を有し、はんだ付け部が長期間にわたって安定した状態を維持でき、はんだの剥離が起こらないはんだ付け物品が提供される。このはんだ付け物品は、電子機器の寿命を伸ばすことができるという、従来にない優れた効果を奏する。

本発明のSn-Zn系鉛フリーはんだは、ソルダペーストを用いたリフローはんだ付け以外にも、噴流はんだ付けや浸漬はんだ付けを含むフロー法によるはんだ付けや、はんだボー

ルによるリフローはんだ付けにも使用することができる。もちろん、コテはんだ付けのような他のはんだ付け法も利用できる。ソルダペースト以外の方法ではんだ付けを行う場合にも、活性剤としてハロゲン化物を含有するフラックスを使用できる。

実施例

表1に示す組成を有する実施例および比較例のSn-Zn系鉛フリーはんだを作製し、下記の腐食試験とQFP接合強度試験により、Zn酸化腐食の起こり易さとはんだ付け強度を調査した。試験結果も表1に一緒に示す。

[腐食試験]

試験片：各はんだ合金を250℃で加熱溶解させたはんだ槽に、0.3 mm×10 mm×15 mmのタフピッチ銅板を深さ15 mmに5秒間浸漬することによりはんだ付けして、試験片を作製する。

試験方法：試験片を温度85℃、相対湿度85%の恒温恒湿槽中に1000時間放置した後、エポキシ系の埋め込み樹脂にて固定して、断面研磨を施し、走査型電子顕微鏡及びエネルギー分散形元素分析装置により、はんだ付け部界面の腐食酸化の有無を観察する。

評価：はんだ付け部界面に腐食酸化による酸化物層形成がみられない場合、或いは酸化物層形成が少ない場合は可、はんだ付け部界面に腐食酸化による酸化物層形成が多くみられる場合、或いは界面剥離がみられる場合は不可とする。

[QFP接合強度試験]

試験片：0.65 mmピッチのQFPパターンのCu配線プリント基板に、0.15 mm厚のメタルスクリーンを使用して、各はんだの粉末を用いて調製したソルダペーストを印刷塗布し、QFPを搭載した後、リフロー加熱によりソルダペーストを溶解させてはんだ付けを行い、試験片を作製する。ソルダペーストは、ガスアトマイズ法で作製した各はんだの粉末（平均粒径：約40 μm）と、活性剤としてアミン塩酸塩を含むロジン系フラックスとを、一定割合で混練することにより調製した。

試験方法：試験片を温度85℃、相対湿度85%の恒温恒湿槽中に1000時間放置した後、QFP接合部にフックを引っ掛けて、斜め45度の角度で引張り試験を行い、接合強度（N）を測定する。

表 1

| | | は ん だ の 合 金 組 成 (質量%) | | | | | | | | | 腐食 試験 | Q F P 接合 強度 (N) | |
|-------------|----|-----------------------|----|----|----|------|------|-------|-------|--------|----------|--------------------|-------------|
| | | Sn | Zn | Bi | In | Au | Fe | Pt | Pd | Sb | | 初期 | 1000 時間後 |
| 実 施 例 | 1 | 残 | 9 | | | 0.01 | | | | | 可 | 26.3 | 16.8 |
| | 2 | 残 | 9 | | | 0.1 | | | | | 可 | 27.8 | 17.5 |
| | 3 | 残 | 9 | | | | 0.01 | | | | 可 | 26.5 | 19.8 |
| | 4 | 残 | 9 | | | | 0.1 | | | | 可 | 28.3 | 23.5 |
| | 5 | 残 | 9 | | | | | 0.005 | | | 可 | 25.8 | 17.8 |
| | 6 | 残 | 9 | | | | | 0.1 | | | 可 | 27.9 | 24.1 |
| | 7 | 残 | 9 | | | | | | 0.005 | | 可 | 26.0 | 18.1 |
| | 8 | 残 | 9 | | | | | | 0.1 | | 可 | 27.7 | 23.9 |
| | 9 | 残 | 9 | | | | | | | 0.1 | 可 | 27.1 | 24.7 |
| | 10 | 残 | 9 | | | | | | | 1 | 可 | 28.6 | 26.5 |
| | 11 | 残 | 8 | 3 | | 0.05 | | | | | 可 | 28.7 | 19.5 |
| | 12 | 残 | 8 | 3 | | | 0.05 | | | | 可 | 28.8 | 21.0 |
| | 13 | 残 | 8 | 3 | | | | 0.05 | | | 可 | 29.0 | 19.7 |
| | 14 | 残 | 8 | 3 | | | | | 0.05 | | 可 | 28.6 | 20.5 |
| | 15 | 残 | 8 | 3 | | | | | | 0.5 | 可 | 30.0 | 27.1 |
| | 16 | 残 | 5 | 10 | | | | 0.05 | | | 可 | 22.5 | 15.8 |
| | 17 | 残 | 5 | | 10 | | | 0.05 | | | 可 | 24.6 | 17.2 |
| | 18 | 残 | 5 | 5 | 5 | | | 0.05 | | | 可 | 23.9 | 16.3 |
| 比 較 例 | 1 | 残 | 9 | | | | | | | | 不可 | 25.7 | 10.5 |
| | 2 | 残 | 7 | 5 | 8 | | | | | | 不可 | 23.6 | 8.6 |
| | 3 | 残 | 5 | 13 | 3 | | | | | | 不可 | 20.2 | 5.7 |
| | 4 | 残 | 7 | | | | | | | Cu:0.5 | 不可 | 26.4 | 9.5 |

表 1 からわかるように、Au、Pt、Pd、Fe および Sb から選ばれた少なくとも 1 種の腐食抑制金属を含有する本発明の Sn-Zn 系鉛フリーはんだは、活性剤としてハロゲン化物を含有するフラックスを用いた腐食試験において、はんだの剥離は全くなく、酸化物層の形成も抑制されていた。これに対し、そのような腐食抑制金属を含有していない比較例の Sn-Zn 系鉛フリーはんだはいずれも、腐食試験においてははんだの剥離または著しい酸化物層の生成を示した。

Q F P 接合強度試験では、本発明の Sn-Zn 系鉛フリーはんだは、1000 時間後も 15 N 以上の接合強度を示し、かつ最低でも 1000 時間後に初期強度の 60% 以上を保持していて、長期

経過後の接合強度の低下は小さかった。これに対し、比較例のSn-Zn系鉛フリーはんだは、1000時間後の接合強度が10.5N以下と小さく、初期強度に対して1000時間後の強度は40～13%にまで低下していて、1000時間後の接合強度の低下率が非常に大きかった。また、比較例のはんだでは、1000時間後の引張試験での破壊モードがいずれも界面剥離となっていたが、実施例での破壊モードははんだ内部での破壊であった。このことから、本発明のSn-Zn系鉛フリーはんだでは、界面での酸化腐食が効果的に抑制される結果、はんだの接合強度が長期経過後も高いまま保持されることがわかる。

以上に本発明を特定の態様について例示を目的として説明したが、本発明はそれらに限定されるものではない。

請求の範囲

1. Znを5～10質量%、Au、Pt、Pd、FeおよびSbよりなる群から選ばれた1種または2種以上を合計で0.005～1.0質量%、BiおよびInよりなる群から選ばれた1種または2種以上を合計で0～15質量%含み、残部がSnからなる、鉛フリーはんだ。
2. Au、Pt、Pd、FeおよびSbよりなる群から選ばれた1種または2種以上を合計で0.01～0.7質量%の量で含む、請求項1記載の鉛フリーはんだ。
3. BiおよびInよりなる群から選ばれた1種または2種以上を合計で0.5～12質量%の量で含む、請求項1記載の鉛フリーはんだ。
4. 請求項1～3のいずれかに記載の鉛フリーはんだの粉末とフラックス成分とを配合してなるソルダペースト。
5. フラックス成分がロジン系フラックスである請求項4記載のソルダペースト。
6. ロジン系フラックスがハロゲン化物を含有する請求項5記載のソルダペースト。
7. 請求項1～3のいずれかに記載の鉛フリーはんだではんだ付けしたはんだ付け部を有するはんだ付け物品。
8. 前記はんだ付け物品が、電子部品をはんだ付けにより搭載したプリント基板である、請求項7記載のはんだ付け物品。
9. 電子部品とプリント基板の少なくとも一方のはんだ付け部がCuからなる、請求項8記載のはんだ付け物品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13996

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B23K35/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B23K35/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X | JP 9-19790 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 21 January, 1997 (21.01.97), Claims; Par. No. [0010] (Family: none) | 1-9 |
| X | JP 9-85484 A (Hitachi, Ltd.), 31 March, 1997 (31.03.97), Claims; Par. No. [0046] (Family: none) | 1-9 |
| X | EP 622151 A1 (AT & T CORP.), 02 November, 1994 (02.11.94), Claims; column 2, lines 30 to 50 & US 5538686 A & JP 6-344181 A | 1-9 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| * Special categories of cited documents: | "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

Date of the actual completion of the international search
29 January, 2004 (29.01.04)

Date of mailing of the international search report
10 February, 2004 (10.02.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13996

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X | JP 9-174278 A (Hitachi, Ltd.), 08 July, 1997 (08.07.97), Claims (Family: none) | 1-9 |
| X | JP 8-243782 A (Toshiba Corp.), 24 September, 1996 (24.09.96), Claims; Par. No. [0023] (Family: none) | 1-9 |
| A | EP 855242 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIES CO., LTD.), 29 July, 1998 (29.07.98), Claims; page 5, lines 3 to 16 & US 6241942 B1 & WO 97/12719 A1 & JP 9-94688 A | 1-9 |
| A | JP 2000-15478 A (Toshiba Corp.), 18 January, 2000 (18.01.00), Claims; Par. Nos. [0030] to [0034] (Family: none) | 1-9 |
| A | JP 59-189096 A (Senju Metal Industry Co., Ltd.), 26 October, 1984 (26.10.84), (Family: none) | 1-9 |
| A | EP 649703 A1 (THE INDIUM CORPORATION OF AMERICA), 26 April, 1995 (26.04.95), & US 5455004 A & JP 7-155984 A | 1-9 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B23K35/26

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B23K35/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------|------------------|
| X | J P 9-19790 A (三井金属鉱業株式会社) 1997. 0 1. 21, 特許請求の範囲, 【0010】 (ファミリーなし) | 1-9 |
| X | J P 9-85484 A (株式会社日立製作所) 1997. 0 3. 31, 特許請求の範囲, 【0046】 (ファミリーなし) | 1-9 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 01. 2004

国際調査報告の発送日

10. 2. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木 毅

4 K

9154

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| X | EP 622151 A1 (AT & T CORP.) 1994. 11. 02, 請求の範囲, 第2欄, 第30-50行 & US 5538686 A & JP 6-344181 A | 1-9 |
| X | JP 9-174278 A (株式会社日立製作所) 1997. 07. 08, 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-9 |
| X | JP 8-243782 A (株式会社東芝) 1996. 09. 24, 特許請求の範囲, 【0023】 (ファミリーなし) | 1-9 |
| A | EP 855242 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 1998. 07. 29, 請求の範囲, 第5頁, 第3-16行 & US 6241942 B1 & WO 97/12719 A1 & JP 9-94688 A | 1-9 |
| A | JP 2000-15478 A (株式会社東芝) 2000. 01. 18, 特許請求の範囲, 【0030】 - 【0034】 (ファミリーなし) | 1-9 |
| A | JP 59-189096 A (千住金属工業株式会社) 1984. 10. 26 (ファミリーなし) | 1-9 |
| A | EP 649703 A1 (THE INDIUM CORPORATION OF AMERICA) 1995. 04. 26 & US 5455004 A & JP 7-155984 A | 1-9 |